

**Adsorción-desorción de pirimetanil en organomontmorillonitas.
Estudios de coagulación.**

**Adsorption-desorption of pyrimethanil on organomontmorillonites.
Coagulation studies.**

F. M. Flores^a, T. Undabeytia^b, E. Morillo^b y R.M. Torres Sánchez^a

^a*Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata, Argentina. mflores@cetmic.unlp.edu.ar.*

^b*Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, IRNAS-CSIC. Sevilla. España.*

Resumen

El Pirimetanil (PRM) es un fungicida de contacto perteneciente a la familia de las anilinoimidazoles, que se emplea para reforzar el efecto de otros fungicidas en el tratamiento post-cosecha de frutas. Trabajos previos evidenciaron distinta capacidad de adsorción de montmorillonita (Mt) y organo-montmorillonitas (OrMt), para tres fungicidas, generalmente empleados en colaboración con el PRM. En este trabajo se estudió la adsorción-desorción de PRM empleando una Mt nacional y tres OrMt obtenidas por intercambio catiónico de los surfactantes: bromuros de didodeciltrimetilamonio (DMt) y octadeciltrimetilamonio (OMt) y cloruro de benciltrimetilamonio (BMt), con diferentes contenidos respecto a la CIC (DMt = 180%, OMt = 12; 58 y 166% y BMt = 55; 99 y 106%). Además, se analizó la coagulación de los productos de adsorción para su utilización en aplicaciones tecnológicas.

La capacidad de adsorción de PRM obtenida para altos contenidos de surfactantes en orden decreciente fue: DMt180, OMt166 y BMt106, mientras que la Mt mostró valores de adsorción menores que los obtenidos para las muestras DMt180 y OMt166 y mayor que los de la BMt106. El análisis de adsorción para la OMt y la BMt en función del % del contenido de los respectivos surfactantes mostró efectos contrarios, debido a las interacciones hidrofóbicas y formación de dímeros, respectivamente. Los estudios de desorción indicaron un proceso prácticamente reversible del PRM para las OrMt con coeficientes de histéresis (H) cercanos a 1, mientras que la Mt evidenció una importante irreversibilidad (H entre 6-15).

Las medidas del potencial zeta indicaron pequeñas variaciones de la carga eléctrica superficial pre y post-adsorción de PRM en el caso de las OrMt, mientras que para la Mt su carga negativa (-37 mV) disminuyó con la presencia de PRM (~0 mV).

El estudio de la coagulación de los adsorbentes con el formulado comercial de PRM (PRM_c), indicó un aumento de la turbidez para Mt y una disminución para las muestras DMt180 y OMt166. Este efecto y la alta adsorción obtenida para las muestras DMt180, y OMt166, plantea una mejora para su aplicación tecnológica en el tratamiento de aguas contaminadas con PRM de plantas de empaque de frutas.

Palabras clave: Pirimetanil, adsorción, montmorillonita, coagulación.

Introducción

En plantas de empaque de peras y manzanas se realiza la aplicación de diferentes fungicidas (Tiabendazol, Metil-tiofanato, Fludioxonil, etc.) para su conservación (tratamiento post-cosecha). En 2004, debido a la resistencia al tiabendazol generada por los hongos, se incorporaron nuevos fungicidas efectivos para el tratamiento post-cosecha del moho gris, entre ellos el pirimetanil (PRM)^{1,2,3}. Éste es un fungicida de contacto perteneciente a la familia de las anilino pirimidinas y moderadamente tóxico para la vida acuática⁴, por lo que los efluentes provenientes de las plantas de empaque de frutas que lo utilizan, deben recibir un tratamiento previo a su disposición. Se ha empleado montmorillonita (Mt) y organomontmorillonita (OrMt) como adsorbentes de una gran variedad de compuestos orgánicos, entre ellos fungicidas^{5,6,7}. La modificación de las Mt, para obtener las OrMt, con sales de amonio cuaternario, a través de reacciones de intercambio catiónico y electrostáticas, introduce el compuesto orgánico en la intercapa/superficie de las Mt el cual puede actuar como medio de partición para la adsorción de compuestos orgánicos no iónicos⁸, confiriéndole un carácter hidrofóbico, y modificando sus cargas eléctricas^{9,10}, respecto a la Mt.

Por todo ello, el objetivo en este trabajo es estudiar la adsorción-desorción de PRM empleando una Mt nacional y tres OrMt con diferentes contenidos de sales de amonio cuaternario. Los productos de las adsorciones fueron caracterizados mediante potencial zeta y se realizó un estudio de coagulación por medida de turbidez, lo cual permite evaluar su posible aplicación en el tratamiento de efluentes provenientes de plantas de empaque frutícolas.

Materiales y métodos

La montmorillonita (Mt) empleada fue provista por "Castiglioni Pes y Cia". La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es de 0,825 meq/g arcilla⁶. Bromuro de didodeciltrimetilamonio (DDAB) y octadeciltrimetilamonio (ODTMA) y cloruro de benciltrimetilamonio (BTMA) (Fig. 1A) fueron suministrados por Sigma Aldrich. El PRM (Fig. 1B) fue provisto por Fluka con pureza superior al 99%, solubilidad en agua 121 mg/L (20°C) y pKa de 3,52⁴. El producto comercial "Pyrus 400 SC" fue suministrado por Cheminova Agro S.A e identificado como PRMc.

La síntesis de las organomontmorillonitas (OrMt) se obtuvo manteniendo en agitación durante 2 hs a 60°C las concentraciones correspondientes de ODTMA y BTMA con suspensiones de 10 g/L de Mt y DDAB con 5 g/L de Mt. Los productos fueron lavados, liofilizados y molidos manualmente en mortero de agata.

Las isotermas de adsorción fueron realizadas manteniendo en contacto durante 24 hs los adsorbentes con diferentes concentraciones iniciales (C_i) de PRM (1; 5; 10; 20; 40; 60 y 80 mg/L), con relación sólido/líquido de 1 g/L, al pH resultante (pH 6,2 y 5,4 para Mt y OrMt, respectivamente). Luego, las muestras fueron centrifugadas durante 10 min a 6000 rpm. Algunos sólidos fueron reservados para su análisis por potencial zeta y el sobrenadante para determinar la concentración de PRM por HPLC-UV ($\lambda = 270$ nm). Las desorciones se realizaron retirando la mitad del volumen del sobrenadante post adsorción y agregándole igual volumen de agua, manteniendo la suspensión en agitación durante 24 hs. Este procedimiento fue repetido 3 veces y luego se determinó el contenido de PRM, igual que en las adsorciones.

Las medidas de potencial zeta y diámetro aparente (Dap) de las partículas, se realizaron sobre los productos de máxima adsorción de PRM, en un equipo Zetasizer Malvern Nano-ZC, en agua y sin ajustar el pH.

En los ensayos de coagulación, se mantuvo constante la concentración de PRMc a 250 mg/L y se varió la relación sólido/líquido (0,1; 0,5; 1; 2; 4 y 5 g/L). El procedimiento para cada relación sólido/líquido fue el siguiente: se agitó durante 5 min. a 800 rpm, luego 15 min. a 400 rpm y finalmente se dejó reposar durante 5 min. Al sobrenadante resultante se le midió la turbidez con un Turbidímetro Turbiquant® 1500IR.

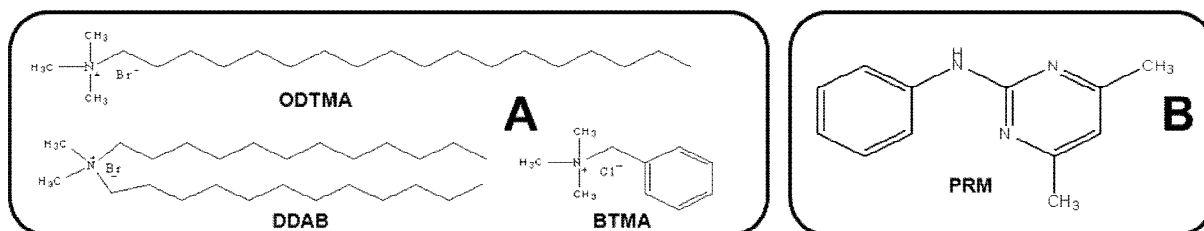


Fig. 1. Estructura de las moléculas empleadas para la obtención de OrMt (**A**) y del fungicida estudiado (**B**).

Resultados y discusión

La Fig. 2 muestra las isotermas de adsorción de PRM de todos los adsorbentes empleados. Los adsorbentes con mayor capacidad de adsorción fueron, en orden decreciente, DMt180, OMt166 y Mt. Estos resultados indican una gran interacción entre las moléculas de PRM con las cadenas hidrocarbonadas presentes en exceso pero también con la estructura de la Mt. Las OMt mostraron una disminución de la adsorción de PRM (OMt166 > OMt58 > OMt12) con el contenido de ODTMA, lo cual refleja una importante influencia de esta fase orgánica en la adsorción del PRM. Un efecto contrario se observó en la adsorción del PRM en las BMt (BMt55 > BMt99 ≈ BMt106), en coincidencia con lo encontrado por Nir et. al. (2000) para la adsorción de los herbicidas norflurazon, alaclor y metolaclor, quienes explicaron este comportamiento por una mayor formación de dímeros cargados positivamente de BTMA con el aumento de su concentración, y cuya presencia limita la interacción entre los anillos bencénicos del BTMA y de los herbicidas hidrofóbicos¹¹.

Los estudios de desorción fueron realizados para los mejores adsorbentes (DMt180, OMt166 y Mt) y mostraron que el proceso es prácticamente reversible en el caso de las OrMt con coeficientes de histéresis (H) cercanos a 1, mientras que la Mt desorbe muy poco PRM (H entre 6-15) (Tabla 1).

Este efecto podría asignarse a una parcial desorción de los monómeros del surfactante (ODTMA y DDAB) y formación de micelas en solución. La posterior

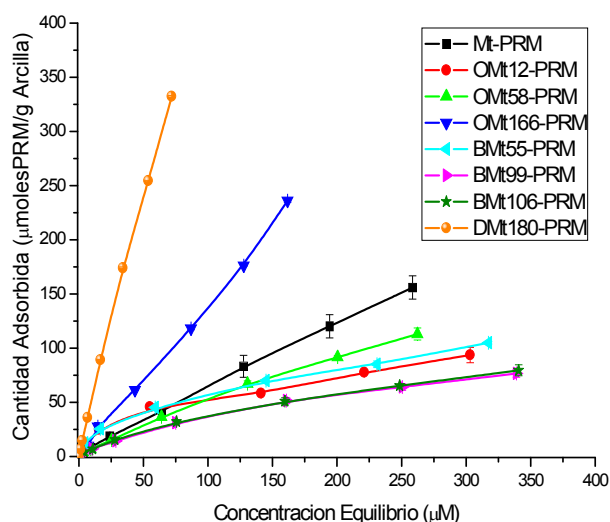


Fig. 2. Isotermas de adsorción de PRM sobre los adsorbentes indicados.

redistribución del PRM entre la organoarcilla y las micelas en solución, llevaría a la reversibilidad de la adsorción encontrada.

Los valores de potencial zeta de las muestras estudiadas, indicaron pequeñas variaciones de la carga eléctrica superficial pre y post-adsorción en el caso de las OrMt. Esto refleja la prevalencia de las interacciones hidrofóbicas evidenciado también por la constancia de pH con la adsorción de PRM, mientras que en la Mt su carga eléctrica superficial cambió de -37 mV a un valor cercano a 0 (Tabla 2). A pesar de que al pH de la adsorción en la Mt el PRM tiene carga neutra, la disminución de la carga negativa de la Mt con su adsorción, podría deberse a deslocalizaciones de carga en el Nitrógeno del PRM generando su adsorción de tipo electrostática. El aumento de pH con la adsorción de PRM en la Mt, apoya esta última hipótesis.

Tabla 1. Coeficientes de histéresis de muestras indicadas.

Muestra	Conc. (mg/L)	H	error
Mt	3	6.1	0.4
	40	13.4	3.0
	80	14.6	1.5
OMt166	3	1.4	0.1
	40	1.2	0.1
	80	1.0	0.1
DMt180	3	1.0	0.1
	40	1.3	0.1
	80	1.7	0.2

Tabla 2. pH, Potencial zeta y diámetro aparente (Dap) de muestras seleccionadas.

Muestra	Pre Adsorción			Post Adsorción		
	pH	Potencial Zeta (mV)	Dap (nm)	pH	Potencial Zeta (mV)	Dap (nm)
Mt	6,2	-37,0±1,6	674±51	7,1	0,01±0,03	1709±51
OMt166	5,4	27,9±0,2	3022±401	5,6	28,3±0,9	3154±288
DMt180	5,4	27,3±0,6	4586±106	5,6	26,6±0,6	5634±797

El aumento de diámetro aparente con la adsorción de PRM, es más importante para la Mt (250 %), que para las OrMt (104 y 82 %, para la OMt y DMt, respectivamente).

Para evaluar la posible aplicación tecnológica de estos materiales en sistemas tipo batch, en el tratamiento de aguas residuales de la industria frutícola, se realizaron estudios de coagulación (con evaluación de turbidez relativa), utilizando el

formulado comercial del PRM (PRMc). Los resultados (Tabla 3) muestran una disminución de la turbidez relativa, respecto a la del PRMc, en las OrMt para todas las relaciones sólido/líquido, siendo las óptimas 1g/L y 0,5g/L para OMt166 y DMt180, respectivamente. Contrariamente la Mt, mostró un aumento de la turbidez con la adsorción de PRMc, superando el límite máximo del equipo para relaciones mayores de 1 g/L.

Tabla 3. Turbidez relativa (Tr) de Mt, OMt166 y DMt180 luego del contacto con PRMc 250 mg/L

Relación sólido/líquido (g/L)	Mt	OMt166	DMt180
	Tr (%)	Tr (%)	Tr (%)
0	100	100	100
0,1	107	94	68
0,5	133	29	13,5
1	164	9	19
2	Fuera de escala	16	45
4	Fuera de escala	22	52
5	Fuera de escala	35	87

Conclusiones

Los resultados obtenidos mostraron un aumento de la adsorción de PRM para los complejos OMt166 y DMt180 respecto a la Mt natural, asignado principalmente a interacciones del tipo hidrofóbicas entre el PRM y la fracción orgánica de las OrMt. La reversibilidad de esta interacción, permitiría con la desorción del PRM plantear la reutilización de las OrMt y la recuperación y concentración del PRM para su disposición final. Este comportamiento sumado a la mejora en la floculación cuando se emplean las OrMt en relación a la Mt, a relación sólido/líquido óptima de 1g/L para OMt166 y 0,5g/L para DMt180, permite un proceso tecnológico en el tratamiento de aguas residuales de la industria frutícola.

Agradecimientos

Se agradece la financiación de FONARSEC FS Nano-008/2010, y del proyecto CTM2013-42306-R del Ministerio Español de Economía y Competitividad. FMF agradece al Programa Bec.Ar por la beca que permitió realizar este trabajo.

Referencias

- 1- Caiazzo, Kim, Xiao. Occurrence and Phenotypes of Pyrimethanil Resistance in *Penicillium expansum* from Apple in Washington State. *Plant Dis.* 98 (7) (2014) 924-928.
- 2- Sholberg, Bedford, Stokes. Sensitivity of *Penicillium* spp. and *Botrytis cinerea* to pyrimethanil and its control of blue and gray mold of stored apples. *Crop Prot.* 24 (2005) 127-134.
- 3- Komárek, Čadková, Chrastný, Bordas, Bollinger. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environ. Int.* 36 (2010) 138-151.
- 4-PPDB: Pesticide Properties DataBase; IUPAC; <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/573.htm>

- 5- Flores, Gamba, Gaddi y Torres Sánchez. Adsorción de fludioxonil, imazalil y tiabendazol sobre montmorillonita y organomontmorillonita. Workshop sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones. San Luis, Argentina. 2014.
- 6- Gamba, Flores, Madejová, Torres Sánchez. Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 1529–1538.
- 7- Lombardi, Baschini, Torres Sánchez. Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Appl. Clay Sci.* 24 (2003) 43-50.
- 8- Dutta, Singh. Surfactant-modified bentonite clays: preparation, characterization, and atrazine removal. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 3876-3885.
- 9- Zhu, Zhu, Xu, Ruan. Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA–montmorillonite hybrids. *Coll. and Surf. A.* 304 (2007) 41-48.
- 10- Bianchi, Fernández, Pantanetti, Viña, Torriani, Torres Sánchez, Punte. ODTMA and HDTMA Organomontmorillonites characterization: new insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Appl. Clay Sci.* 83–84 (2013) 280-285.
- 11- Nir, Undabeytia, Yaron-Marcovich, El-Nahhal, Polubesova, Serban, Rytwo, Lagaly, Rubin. Optimization of Adsorption of Hydrophobic Herbicides on Montmorillonite Preadsorbed by Monovalent Organic Cations: Interaction between Phenyl Rings. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1269-1274.